

## **Хромато-масс-спектрометрическая идентификация и компонентного состава выбросов углеводородов при перегрузке товарных нефтепродуктов**

**\*А.З. Темердашев, А.С. Афонин, И.Г. Корпакова**

*Кубанский государственный университет,  
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149*

*\*Адрес для переписки: Темердашев Азамат Зауалевич, E-mail: TemerdashevAZ@gmail.com*

Поступила в редакцию 27 декабря 2017 г., после исправлений – 28 февраля 2018 г.

С использованием методов газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии изучены особенности анализа и состав выбросов при перегрузке товарных нефтепродуктов. Показано, что в зависимости от времени, стадии загрузки/перегрузки танкера и типа перегружаемых товарных нефтепродуктов, концентрация и компонентный состав углеводородов в воздушной среде существенно меняются. Количественный анализ проводили с использованием портативного газового хроматографа и анализаторов, позволяющих обеспечить экспрессный аналитический контроль загрязнений при перегрузке. Учитывая особенности состава отбираемых воздушных проб, а также их условий хранения, хромато-масс-спектрометрический анализ проводили в день отбора, что позволило избежать дискриминации состава пробы. Исходя из представленных данных показана целесообразность и эффективность применения установок рекуперации, позволяющих снизить выбросы углеводородов в воздух и затрат, связанных с потерями при перегрузке.

**Ключевые слова:** нефтепродукты, выбросы, экологический мониторинг, газовая хроматография, ГХ-МС

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 1, pp. 35-43

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.1.008

## **Chromatographic-mass spectrometric study of the composition of emissions during the loading of petroleum products**

**\*A.Z. Temerdashev, A.S. Aphonin, I.G. Korpakova**

*Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Azamat Z. Temerdashev, E-mail: TemerdashevAZ@gmail.com*

Submitted 27 December 2017, received in revised form 28 February 2018

The composition of emissions during the loading of petroleum products using the methods of gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry were studied. It were shown that, depending on the time, stage of the tanker loading and the type of reloaded commodity petroleum products, concentrations and component composition in the air environment change significantly. Quantitative analysis was carried out using a portable gas chromatograph and analyzers, which allow for the rapid analytical control of contamination during the conduction of an overload. Taking into account the peculiarities of the composition of the sampled air samples, as well as their storage conditions, chromatography-mass spectrometric analysis was carried out on the day of selection, which allowed avoiding discrimination of the sample composition. It was noted that in accordance with the current regulatory documents regulating the control of the air environment in sanitary and industrial zones, it is recommended to identify certain substances and indicators that do not take into account the actual composition of the air mixture during the transshipment in different sections of the port territory. Based on the presented data, the expediency and efficiency of the use of recovery units, which allow reducing hydrocarbon emissions in air and costs associated with losses during the overload stage, is shown.

**Keywords:** oil products, pollutions, environmental monitoring, gas chromatography, GC-MS.

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие крупных инфраструктурных объектов и строительство крупных газо- и нефтепроводов позволяют существенно нарастить объемы реализации углеводородов, однако транспортировка морем по-прежнему занимает существенную часть рынка. Несмотря на то, что подобный способ является достаточно безопасным, он сопряжен с рядом экологических и экономических рисков. Говоря о потенциальных серьезных источниках загрязнения окружающей среды, стоит отдельно упомянуть терминалы, на которых происходит погрузка и разгрузка как нефти, так и различных нефтепродуктов. Уже в ходе этих процессов происходит загрязнение воздуха и потеря товарных нефтепродуктов за счет их испарения. Наиболее эффективным способом предотвращения загрязнения и потерь, на сегодняшний день, является монтаж установки рекуперации [1-7], позволяющей возвращать в работу нефтепродукты, повышая как эффективность работы терминала, так и обеспечивая большую экологическую безопасность на объекте.

Ряд компаний, например, Siemens [5], предлагает готовые решения рекуперации со встроенными системами контроля. В основе системы контроля – газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, позволяющий отслеживать работу установки и её загрузку в текущий момент времени, что влечет дополнительные затраты как при монтаже, так и при ее обслуживании. Кроме того, подобная система требует тщательной калибровки и постоянного контроля грамотным оператором, способным оценить работоспособность и достоверность получаемых данных.

Отдельно стоит отметить, что для достижения максимальной эффективности подобных систем рекомендуется проведение предварительных комплексных исследований, позволяющих оценить, какие вещества попадают в воздух из перегружаемого материала и выделить из этого перечня как целевые, так и основные вредные вещества. Оптимальным для этих целей представляется использование методов газовой хромато-масс-спектрометрии и переносных газовых хроматографов с пламенно-ионизационными или фотоионизационными детекторами. Предварительную оценку веществ-кандидатов можно провести, опираясь на нормативные документы, регламентирующие качество некоторых нефтепродуктов [8-10].

Кроме того, как показывает анализ литературных данных [11-23], проблема определения нефтепродуктов остается актуальной задачей как для атмосферного воздуха, так и для санитарных зон.

Целью настоящей работы являлась хромато-масс-спектрометрическая идентификация компонентов выбросов углеводородов в рамках задачи нецелевого скрининга летучих органических веществ при перегрузке товарных нефтепродуктов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Оборудование

Отбор проб воздуха осуществляли с использованием аспираторов в тедларовые пробоотборные пакеты («Supelco», США). Исследования проводили с использованием газового хроматографа Shimadzu GC-2010 (Япония), соединенного с масс-спектрометрическим детектором Shimadzu QP-2010 Plus (Япония), оснащенного источником электронной ионизации (EI), портативного газового хроматографа ФГХ-1 с фотоионизационным детектором (НПП «Экан», Россия) и газоанализаторов Бинар-1П (ЗАО «Артгаз», Россия).

### Отбор и подготовка проб

Пробы воздуха отбирали на Таманском нефтепогрузочном терминале (Краснодарский край) в несколько этапов, соответствующих разному уровню загрузки танкеров. С целью повышения информативности получаемых результатов измерения также проводили на разных участках порта и во время перегрузки разных товарных нефтепродуктов, как легкой фракции (нафта с температурой кипения 150 °С), так и тяжелой (мазут).

Поскольку испарение сильно зависит от температуры, исследования проводили в июле и августе, когда температура окружающей среды, а также танкера, была наибольшей, что позволяет максимально точно учесть возможные потери и выбросы с учетом климатических особенностей региона.

Разделение компонентов воздушной пробы осуществляли с использованием капиллярной колонки Agilent Ultra-2 (50 м × 0.25 мм × 0.32 мкм). Режим ввода пробы – с делением потока, коэффициент деления – 1 : 10, температура источника ионов – 220 °С, температура переходной линии – 280 °С, температура инжектора – 280 °С, ток эмиссии – 50 мкА, диапазон сканирования масс: 30–450 Да. Температурная программа: 35 °С (2 мин) → 280 °С (10 °С/мин), плато при 280 °С (5 мин). Объем вводимой газовой пробы – 50 мкл. Газоплотные пакеты с отобранными пробами доставляли в лабораторию для проведения анализа не позднее, чем спустя 5 ч после отбора. Калибровку хроматографической системы по индексам удерживания осуществляли с использованием смеси n-алканов C<sub>7</sub>–C<sub>40</sub>, идентификацию компонентов, имеющих меньшие индексы удерживания, проводили только с помощью библиотеки масс-спектров NIST<sup>17</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количественный анализ углеводородов проводили с использованием предварительно откалиброванного с использованием поверочных газовых смесей (ПГС) портативного газового хроматографа ФГХ-1 с фотоионизационным детектором, анализ оксидов азота, серы, углерода и сероводоро-

да проводили с использованием газоанализаторов Бинар-1П.

Немаловажной технологической особенностью при выполнении работ по идентификации аналитов является тот факт, что в ряде случаев капитаны танкеров закачивают выхлопные газы в танки. Тем самым они создают газовую «подушку» над нефтепродуктом, снижая потери при их испарении. Учитывая, что выхлопные газы не только являются экотоксикантами, но и могут оказывать пагубное влияние на работу установки рекуперации, мы оценивали содержание и других компонентов, таких как оксиды углерода, азота и сероводорода, содержание которых определяли с использованием специализированных газоанализаторов, предназначенных для контроля воздуха санитарно-защитных зон и промышленных выбросов. Принимая во внимание то, что датчики, устанавливаемые в анализаторах зачастую не отличаются высокой селективностью, получаемый сигнал, фактически, является аддитивным, и может представлять собой сумму всех легколетучих серосодержащих компонентов, также оказывающих негативное влияние

на эффективность работы установки рекуперации, но относить его к содержанию какого-либо одного компонента – некорректно.

Принимая во внимание обилие легколетучих компонентов, имеющих небольшие индексы удерживания, применение колонок длиной 30 м без предварительного криостатирования термостата хроматографа нецелесообразно. Поэтому, для обеспечения лучшей эффективности было принято решение использовать 50 м колонку, обеспечивающую достаточную эффективность и экспрессность по сравнению со 100 м колонками.

Как видно из представленных данных (табл. 1), наибольшее количество компонентов принадлежит легколетучим соединениям, разделение которых даже в описанных условиях не является полным, и, в случае компонентов, имеющих время удерживания менее трех минут, желательно применение деконволюции для получения более чистых спектров, соответствующих исследуемым компонентам. Кроме того, в случае нефти видно, как первые элюирующиеся компоненты перегружают детектор. Поскольку в ходе перегрузки прибор существенно ис-

**Таблица 1**

Компоненты, обнаруженные в воздухе с использованием ГХ-МС, в ходе перегрузке товарных нефтепродуктов

**Table 1**

Identified air components in the in process of the oil products loading using GC-MS

№	Компонент, обнаруженный в воздухе, при перегрузке товарного нефтепродукта							
	Нафта		Вакуумный газойль (ВГ)		Газовый конденсат (ГК)		Мазут	
	Компонент	Индекс удерживания	Компонент	Индекс удерживания	Компонент	Индекс удерживания	Компонент	Индекс удерживания
1	н-бутан	—	н-бутан	—	Изобутан	—	Бутан	—
2	2-метилбутан	—	1,1-диметилциклопропан	—	Бутан	—	Ацетон	—
3	Пентан	—	2-метилбутан	—	2-метилбутан	—	Пентан	—
4	2,3-диметилбутан	—	Пентан	—	Пентан	—	Гексан	—
5	Гексан	—	2-метилпентан	—	2-метилбутен-2	—	Трихлорметан	—
6	Метилциклопентан	—	2-метилпентен	—	Гексан	—	Циклогексан	—
7	Циклогексан	—	3-метилпентан	—	Метилциклопентан	—	Бензол	—
8	Бензол	—	Гексен-1	—	2,2,3-триметилбутан	—	Тетрахлорметан	—
9	2-метилгексан	—	Гексан	—	Циклогексан	—	2,3-диметилпентан	—
10	3-метилгексан	—	3-метилпентен-2	—	Бензол	—	Изооктан	—
11	1,3-диметилциклопентан	—	Метилциклопентан	—	5-метилгексен-1	—	Гептан	700
12	Гептан	700	2,2-диметилбутан	—	2-метилгексан	—	Метилциклогексан	723

13	Метилцикло-гексан	723	2,3-диметилбу-тен-2	–	3-метилгек-сан	–	1,1,2-трихлорэ-тан	753
14	Этилцикло-пентан	733	Гексадиен-2,4	–	1,3-диметил-циклопентан	–	2-метил-3-э-тилгептан	758
15	1,2,3-триме-тил-цикло-пентан	753	Циклогексан	–	Гептан	700	Толуол	760
16	Толуол	755	Бензол	–	Метилцикло-гексан	723	Циклогептан	789
17	2-метил-3-э-тилгептан	758	2-метилгексан	–	2,5-диметил-гексан	731	Этилциклогек-сан	834
18	2-метил-3-э-тилпентан	761	3-метилгексан	–	2,4-диметил-гексан	733	1,1,3-триме-тилциклогек-сан	837
19	2-метилгеп-тан	766	1,3-диметилци-клопентан	–	4-метилгеп-тен-1	755	Этилбензол	853
20	1,2,4-триме-тил-цикло-пентан	767	Гептен-1	–	Толуол	760	п-ксилол	858
21	3-метилгеп-тан	774	3-пентанол	–	2-метилгеп-тан	766	м-ксилол	860
22	1,1-диметил-цикло-гексан	783	Гептан	700	3-метилгеп-тан	774	2-метилоктан	865
23	3-метил-1-э-тилциклопен-тан	785	2,4,4-триметил-пентен-2	708	1,1-диметил-циклогексан	783	о-ксилол	883
24	1,3-диметил-циклогексан	789	Метилциклогек-сан	723	Октан	800	1,2-диметил-бензол	887
25	2-метил-1-э-тилциклопен-тан	793	Этилциклопен-тан	728	1,4-диметил-циклогексан	807	1,1,2,2-те-трахлорэтан	897
26	1,2-диметил-циклогексан	797	2,4-диметилгек-сан	733	Этилцикло-гексан	834	Нонан	900
27	Октан	800	1,2,3-триметил-циклопентан	753	1,1,3-триме-тилциклогек-сан	838	Нонан	900
28	1,4-диметил-циклогексан	807	Толуол	755	Этилбензол	853	2,6-димети-локтан	935
29	Изопропил-цикло-пентан	808	2-метил-3-этил-гептан	758	2,5-диметил-гептан	856	α-пинен	939
30	Этилбензол	853	2,3-диметилгек-сан	759	п-ксилол	858	Пропилбензол	943
31	1,3,5-триме-тил-циклогек-сан	857	2-метил-3-этил-пентан	762	м-ксилол	860	1,2,4-триме-тилбензол	980
32	Метилцикло-гептан	860	2-метилгептан	766	4-метилок-тан	865	Декан	1000
33	2-метилоктан	865	1,2,4-триметил-циклопентан	767	2-метилок-тан	866	Бутилбензол	1040
34	1,1,2-триме-тил-циклогек-сан	879	3-метилгептан	774	о-ксилол	883	Ундекан	1100
35	1-ме-тил-2-пропил-циклопентан	883	Октен-1	782	1,2,3-триме-тилциклогек-сан	892	Нафталин	1170

36	1,2-диметил-бензол	887	3-метил-1-этил-циклопентан	785	Нонан	900	Додекан	1200
37	Нонан	900	1,3-диметилциклогексан	789	4-метил-1-этилциклогексан	907	1-метилнафталин	1293
38	2,6-диметил-октан	935	1,2-диметилциклогексан	797	2-метил-1-этилциклогексан	920	Флуорен	1575
39	Пропилбензол	943	Октан	800	2,6-диметил-октан	935	Фенантрен	1758
40	4-метил-1-этилбензол	958	2,5-диметилгептан	834	1,3,5-триметилбензол	957	Антрацен	1764
41	Декан	1000	1,1,3-триметилциклогексан	838	Декан	1000	9-метилфенантрен	1959
42	5-Ацетилдигидро-2(3Н)фуранон	1301	п-ксилол	860	—	—	Пирен	2069
43	2-циклогексил-октан	1410	2-метилоктан	865	—	—	—	—
44	—	—	1,2,4-триметилциклогексан	872	—	—	—	—
45	—	—	о-ксилол	883	—	—	—	—
46	—	—	Нонан	900	—	—	—	—
47	—	—	2,6-диметил-октан	935	—	—	—	—
48	—	—	4-метилнонан	962	—	—	—	—
49	—	—	1,2,4-триметил-бензол	980	—	—	—	—
50	—	—	Декан	1000	—	—	—	—
51	—	—	Индан	1027	—	—	—	—
52	—	—	Бутилциклогексан	1032	—	—	—	—
53	—	—	4-метилдекан	1061	—	—	—	—
54	—	—	Ундекан	1100	—	—	—	—
55	—	—	Додекан	1200	—	—	—	—

Примечание: «—» — не установлен / отсутствует.

кажает интенсивности пиков в масс-спектре, спектр для идентификации брали у начала пика.

Понижение начальной температуры хроматографирования не позволило достичь большего разрешения и эффективности разделения компонентов в начале хроматограммы и негативно сказалось на времени установления температурного равновесия в термостате.

Другой сложностью является съемка спектра от 30 Да поскольку в этом случае необходим тщательный контроль герметичности системы и чистоты газа-носителя, в противном случае кислород ( $m/z = 32$ ) и углекислый газ ( $m/z = 44$ ) будут обеспечивать повышенный фоновый сигнал, приводить к преждевременному перегрузу детектора и существенным искажениям получаемых спектров, компенсировать которые, вероятно, не удастся даже с использованием процедуры вычитания фоново-

го сигнала, значение которого может меняться от анализа к анализу.

Идентификацию компонентов проводили с использованием библиотеки масс-спектров NIST'17 и параметров удерживания, установленных путем анализа смеси н-алканов  $C_7$ – $C_{40}$ . Для компонентов, имеющих меньшие индексы удерживания, идентификацию проводили с использованием библиотечного поиска.

В соответствии с действующими нормативными документами [24], контроль загрязнения воздуха осуществляют по отдельным веществам-маркерам. Однако, как показали наши исследования, в ходе перегрузки товарных нефтепродуктов происходят выбросы всех летучих компонентов, состав и содержание которых сильно отличается в зависимости от типа перегружаемого продукта (табл. 1).



Несмотря на то, что использованный подход позволяет очертить достаточно узкий перечень веществ-кандидатов, он имеет существенные недостатки: в некоторых случаях вероятность ложноположительной идентификации соединений достаточно высока даже с использованием процедуры деконволюции, ввиду наличия в пробе целого ряда достаточно близких по структуре и параметрам удерживания веществ. Так, например, с использованием данного подхода идентификация 4-метил-1-этилбензола и 1,3,5-триметилбензола затруднительна, поскольку вещества имеют идентичные масс-спектры и близкие параметры удерживания.

Параллельно с отбором проб для проведения нецелевого скрининга методом ГХ-МС, на месте проводили отбор и анализ проб с использованием переносного хроматографа ФГХ-1 и газоанализаторов Бинар-1П (табл. 2 - табл. 5).

Пределы обнаружения оборудования по всем определяемым компонентам приведены на офици-

альных сайтах производителей анализаторов и переносного хроматографа [25, 26].

На момент отбора проб температура окружающей среды находилась в диапазоне от 20 °С (в 5–6 ч утра) до 40 °С (в 14–15 ч дня). Отбор проб осуществляли в нескольких точках: непосредственно возле заливной горловины, на пирсе, в операторской зоне порта, находящейся на удалении от места загрузки на расстоянии 500 м, и на границе санитарно-защитной зоны. При этом превышения ПДК не наблюдалось ни на одном участке.

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы: потери товарных нефтепродуктов в ходе многочасовой перегрузки, зависящей от вместимости танкера, приводят к загрязнению атмосферного воздуха углеводородами, особенно легколетучими, а также значительным невозвратным их потерям, что делает оправданным монтаж установок рекуперации. В то же время, необходимо учитывать наличие в отходящих газах при пе-

Таблица 2

Содержания аналитов в отходящих газах при перегрузке мазута при разных уровнях загрузки

Table 2

Qualitative analysis of target compounds in exhaust gases in the process of fuel oil loading

Содержание компонента, мг/м <sup>3</sup>	Загрузка танкера, %			
	1–3	42	65	90
Пропан	120 ± 30	300 ± 70	350 ± 90	330 ± 80
Бутан	200 ± 50	720 ± 180	770 ± 190	690 ± 170
Пентан	220 ± 60	690 ± 170	740 ± 190	620 ± 150
Бензол	50 ± 13	160 ± 40	160 ± 40	130 ± 30
М-ксилол	43 ± 11	27 ± 7	31 ± 8	<нпо
Гексан	130 ± 30	510 ± 130	530 ± 130	380 ± 100
Гептан	68 ± 17	200 ± 50	210 ± 50	150 ± 40
Октан	50 ± 12	86 ± 22	88 ± 22	70 ± 20
Сероводород	120 ± 30	85 ± 21	80 ± 20	80 ± 20
Оксид углерода (CO)	42 ± 6	46 ± 6	47 ± 7	49 ± 7
Оксид азота (NO)	15 ± 3	16 ± 3	16 ± 3	17 ± 3

Примечание: <нпо – ниже предела обнаружения.

Таблица 3

Содержания аналитов в отходящих газах при перегрузке нефти при разных уровнях загрузки

Table 3

Qualitative analysis of target compounds in exhaust gases in the process of naphtha loading

Содержание компонента, мг/м <sup>3</sup>	Загрузка танкера, %			
	1–3	37	68	92
Пропан	5.0 ± 1.3	4900 ± 1200	13620 ± 3400	18600 ± 4600
Бутан	37 ± 9	6300 ± 1600	19400 ± 4900	27300 ± 6800
Пентан	43 ± 11	7300 ± 1800	18260 ± 4565	26000 ± 6500
Бензол	100 ± 25	1200 ± 300	2600 ± 650	5400 ± 1350
М-ксилол	150 ± 40	180 ± 50	250 ± 60	640 ± 160
Гексан	91 ± 23	4200 ± 1050	10300 ± 2600	17000 ± 4300
Гептан	140 ± 35	6400 ± 1600	1600 ± 400	4250 ± 1100
Октан	290 ± 70	370 ± 90	610 ± 150	2000 ± 510
Сероводород	25 ± 6	35 ± 10	64 ± 23	120 ± 30
Оксид углерода (CO)	27 ± 6	<нпо	<нпо	<нпо
Оксид азота (NO)	<нпо	<нпо	<нпо	<нпо

Примечание: <нпо – ниже предела обнаружения.

**Таблица 4**

Содержания аналитов в отходящих газах при перегрузке вакуумного газойля (ВГ) при разных уровнях загрузки

**Table 4**

Qualitative analysis of target compounds in exhaust gases in the process of vacuum gas oil loading

Содержание компонента, мг/м <sup>3</sup>	Загрузка танкера, %			
	17	42	60	95
Пропан	240 ± 60	360 ± 90	420 ± 100	570 ± 140
Бутан	340 ± 90	390 ± 100	420 ± 105	620 ± 160
Пентан	81 ± 20	110 ± 30	130 ± 30	310 ± 80
Бензол	40 ± 10	15 ± 4	50 ± 12	62 ± 16
М-ксилол	30 ± 8	7.6 ± 1.9	11 ± 3	<нпо
Гексан	40 ± 10	42 ± 11	50 ± 12	62 ± 16
Гептан	34 ± 9	25 ± 6	34 ± 9	46 ± 12
Октан	21 ± 5	21 ± 5	24 ± 6	<нпо
Сероводород	50 ± 13	110 ± 30	120 ± 30	130 ± 30
Оксид углерода (CO)	60 ± 5	73 ± 6	73 ± 6	73 ± 6
Оксид азота (NO)	19 ± 2	33 ± 3	33 ± 3	33 ± 3

Примечание: &lt;нпо – ниже предела обнаружения.

**Таблица 5**

Содержания аналитов в отходящих газах при перегрузке газового конденсата (ГК) при разных уровнях загрузки

**Table 5**

Qualitative analysis of target compounds in exhaust gases in the process of gas condensate loading

Содержание компонента, мг/м <sup>3</sup>	Загрузка танкера, %		
	12	52	92
Пропан	59 ± 15	180 ± 50	210 ± 50
Бутан	8.9 ± 2.2	460 ± 120	270 ± 70
Пентан	17 ± 4	550 ± 140	280 ± 70
Бензол	5.9 ± 1.5	92 ± 23	460 ± 110
М-ксилол	48 ± 12	34 ± 9	110 ± 30
Гексан	1.2 ± 0.3	250 ± 60	970 ± 240
Гептан	6.5 ± 1.6	51 ± 13	360 ± 90
Октан	2.3 ± 0.3	15 ± 4	120 ± 30
Сероводород	100 ± 25	120 ± 30	140 ± 40
Оксид углерода (CO)	27 ± 2	440 ± 40	310 ± 30
Оксид азота (NO)	15 ± 2	11 ± 1	7 ± 1

перегрузке достаточно больших концентраций сероводорода, оксидов углерода и азота, которые могут привести к быстрому выходу из строя установки рекуперации, что также требует применения специальных фильтров, снижающих их негативный эффект.

Учитывая специфику работы наливных портов, целесообразно также проводить контроль качества возвращаемых нефтепродуктов в режиме реального времени, что может быть реализовано в автоматическом режиме с использованием промышленных систем контроля качества нефтепродуктов на базе газовых хроматографов.

Представленные данные относятся к зоне отбора у заливной горловины, где концентрация загрязняющих веществ максимальна. По мере удаления от основного источника концентрация ожидаемо падает, доходя до фонового уровня на границе санитарной зоны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования и изучен состав выбросов при перегрузке товарных нефтепродуктов. Показано, что в зависимости от времени, стадии загрузки/перегрузки танкера и типа перегружаемых веществ концентрации нефтепродуктов в воздушной среде существенно меняются. Отмечено, что несмотря на широкие возможности метода хромато-масс-спектрометрии, при проведении нецелевого скрининга достаточно высок риск ложноположительной идентификации. Показано, что в отходящих газах присутствуют значительные концентрации серосодержащих компонентов, а также оксидов азота и углерода, одним из источников которых может быть газовая «подушка» танкеров.

## Благодарности

Исследования проводились в рамках выполнения проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ и финансовой поддержке РФФИ, проект №16-43-230404 п\_а, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

## Acknowledgements

The studies were carried out within the framework of the project No. 4.2612.2017 / PCh of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation and the financial support of the RFBR, project No. 16-43-230404 p\_a, using the scientific equipment of the Central Ecological and Analytical Center of the Kuban State University, the unique identifier RFMEFI59317X0008.

## ЛИТЕРАТУРА

- Investigation of oil vapor emission and its evaluation methods / W. Huang [et al.] // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2011. V. 24. P. 178-186.
- Liu Y., Ritter J.A., Kaul B.K. Simulation of gasoline vapor recovery by pressure swing adsorption // *Separation and Purification Technology*. 2000. V. 20. P. 111-127.
- Lu E., Zhang H., Zhu X. A novel design for vapor recovery units // *Computers and Chemical Engineering*. 2000. V. 24. P. 1317-1322.
- Liu Y., Feng X., Lawless D. Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control // *Journal of Membrane Science*. 2006. V. 271. P. 114-124.
- Control of Vapor Recovery Units (VRU) // Siemens AG. [Электронный ресурс]: [https://w3.siemens.com/mcms/sensor-systems/CaseStudies/Control\\_of\\_Vapor\\_Recovery\\_Units\\_en.pdf](https://w3.siemens.com/mcms/sensor-systems/CaseStudies/Control_of_Vapor_Recovery_Units_en.pdf) (дата обращения 25.12.2017).
- Installing Vapor Recovery Units on Storage Tanks // Environmental Protection Agency (EPA). [Электронный ресурс]: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/II\\_final\\_var.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/II_final_var.pdf) (дата обращения 25.12.2017).
- John Zink Carbon Adsorption Vapor Recovery System // John Zink LLC. [Электронный ресурс]: [http://www.easy-fairs.com/uploads/tx\\_ef/Attachment-G\\_VRU-Brochure.pdf](http://www.easy-fairs.com/uploads/tx_ef/Attachment-G_VRU-Brochure.pdf) (дата обращения 25.12.2017).
- ГОСТ Р 54389-2011. Конденсат газовый стабильный. М., 2012. 13 с.
- ГОСТ Р 52755-2007. Топливо жидкое комбинированное. М., 2008. 13 с.
- ГОСТ Р 51941-2002. Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов. М., 2002. 10 с.
- Темердашев З.А., Колычев И.А. О происхождении, особенностях идентификации и определении полициклических аренов в бензинах // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2008. № 11. С.53-58.
- Milazzo M.M., Ancione G., Lisi R. Emissions of volatile organic compounds during the ship-loading of petroleum products: Dispersion modelling and environmental concerns // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 204. P. 637-650.
- Fabiano B., Curro F. From a survey on accidents in the downstream oil industry to the development of a detailed near-

miss reporting system // *Process Safety and Environmental Protection*. 2012. V. 90. P. 357-367.

- VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: A case study on a petroleum refinery in Northern China / W. Wei [et al.] // *Environmental Pollution*. 2016. V. 218. P. 681-688.
- Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China // Z. Zhang [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 584-585. P. 1162-1174.
- Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China // W. Wei [et al.] // *Atmospheric Environment*. 2014. V. 89. P. 358-366.
- Assessment of regional influence from a petrochemical complex by modeling and fingerprint analysis of volatile organic compounds (VOCs) // Y.-C. Su [et al.] // *Atmospheric Environment*. 2016. V. 141. P. 394-407.
- Effect of Fuel Aromatic Content on PAH Emission from a Heavy-Duty Engine / H.H. Mi [et al.] // *Chemosphere*. 2000. V. 41. P.1783-1790.
- Membrane systems offer a new way to recover volatile organic air pollutants / V. Simmons [et al.] // *Chemical Engineering*. 1994. V. 101. № 9. P. 93-95.
- Solvent recovery from air / K. Kimmmerle [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 1998. V. 36. P. 477-488.
- Removal of organic vapors from air by selective membrane permeation / H. Paul [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 1988. V. 36. P. 363-372.
- Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator / J.S. Cha [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 1997. V. 128. P. 195-211.
- Bhaumik D., Majumdar S., Sirkar K.K. Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers // *Journal of Membrane Science*. 2000. V. 167. P. 107-122.
- ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М., 2003. 201 с.
- [Электронный ресурс]: [http://ekan.ru/perechen\\_veshestv/](http://ekan.ru/perechen_veshestv/) Сайт фирмы «Экан» (дата обращения 25.12.2017)
- [Электронный ресурс]: <http://art-gas.ru/index.php?id=analiziruemye-gazy/> Сайт фирмы «АРТГАЗ» (дата обращения 25.12.2017)

## REFERENCES

- Huang W., Juan B., Shuhua Z., Aihua L. Investigation of oil vapor emission and its evaluation methods. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2011, vol. 24, no. 2, pp. 178-186. doi: 10.1016/j.jlp.2010.12.004.
- Liu Y., Ritter J.A., Kaul B.K. Simulation of gasoline vapor recovery by pressure swing adsorption. *Separation and Purification Technology*, 2000, vol. 20, no. 1, pp. 111-127. doi: 10.1016/S1383-5866(00)00066-6.
- Lu E., Zhang H., Zhu X. A novel design for vapor recovery units. *Computers and Chemical Engineering*, 2000, vol. 24, pp. 1317-1322. doi: 10.1016/S0098-1354(00)00399-9.
- Liu Y., Feng X., Lawless D. Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control. *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 271, pp. 114-124. doi: 10.1016/j.memsci.2005.07.012.
- Control of Vapor Recovery Units (VRU) (2013). Available at: [https://w3.siemens.com/mcms/sensor-systems/CaseStudies/Control\\_of\\_Vapor\\_Recovery\\_Units\\_en.pdf](https://w3.siemens.com/mcms/sensor-systems/CaseStudies/Control_of_Vapor_Recovery_Units_en.pdf) (accessed 25 December 2017).



6. *Environmental Protection Agency (EPA) Installing Vapor Recovery Units on Storage Tanks*. Available at: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/ll\\_final\\_vap.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/ll_final_vap.pdf) (accessed 25 December 2017).
7. John Zink Carbon Adsorption Vapor Recovery System (2009). Available at: [http://www.easyfairs.com/uploads/tx\\_ef/Attachment-G\\_VRU-Brochure.pdf](http://www.easyfairs.com/uploads/tx_ef/Attachment-G_VRU-Brochure.pdf) (accessed 25 December 2017).
8. *GOST R 54389–2011. Kondensat gasovyi stabil'nyi* [State Standard 54389–2011. Stable gas condensate]. Moscow, Standartinform publ., 2012. 13 p. (in Russian).
9. *GOST R 52755–2007. Toplivo zhidkoe kompozitnoe* [State Standard 52755–2007. Liquid composite gasoline]. Moscow, Standartinform publ., 2008. 13 p. (in Russian).
10. *GOST R 51941–2002. Benziny. Gazohromatographicheskii metod opredeleniia aromaticeskikh uglevodorodov* [State Standard 51941–2002. Gasolines. Aromatic hydrocarbons determination using gas chromatography]. Moscow, Standartinform publ., 2002. 10 p. (in Russian).
11. Temerdashev Z.A., Kolichev I.A. [About origins, identification and determination of polycyclic hydrocarbons in gasoline]. *Zashita okrugashchei sredy v neftegazovom komplekse* [Environmental protection in oil and gas complex], 2008, vol. 11, pp. 53–58.
12. Milazzo M.M., Ancione G., Lisi R. Emissions of volatile organic compounds during the ship-loading of petroleum products: Dispersion modelling and environmental concerns. *Journal of Environmental Management*, 2017, vol. 204. pp. 637–650. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.09.045.
13. Fabiano B., Curro F. From a survey on accidents in the downstream oil industry to the development of a detailed near-miss reporting system. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012, vol. 90. pp. 357–367. doi: 10.1016/j.psep.2012.06.005.
14. Wei W., Lv Z., Yang G., Cheng S., Li Y., Wang L. VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: A case study on a petroleum refinery in Northern China. *Environmental Pollution*, 2016, vol. 218. pp. 681–688. doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.062.
15. Zhang Z., Wang H., Chen D., Li Q., Thai P., Gong D., Li Y., Zhang C., Gu Y., Zhou L., Morawska L., Wang B. Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 584–585. pp. 1162–1174. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.179.
16. Wei W., Cheng S., Li G., Wang G., Wang H. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 89. pp. 358–366. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.01.038.
17. Su Y.-C., Chen S.-P., Tong Y.-H., Fan C.-L., Chen W.-H., Wang J.-L., Chang J.S. Assessment of regional influence from a petrochemical complex by modeling and fingerprint analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Atmospheric Environment*, 2016, vol. 141. pp. 394–407. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.07.006.
18. Mi H.-H., Lee W.-J., Chung-Ben C., Yang H.-H., Wu S.-J. Effect of Fuel Aromatic Content on PAH Emission from a Heavy-Duty Engine. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, pp. 1783–1790. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00043-6.
19. Simmons V., Kaschemekat J., Jacobs M.L., Dortmund D.D. Membrane systems offer a new way to recover volatile organic air pollutants. *Chemical Engineering*, 1994, vol. 101, no. 9, pp. 93–95.
20. Kimmerle K., Bell C.M., Gudernatsch W., Chmiel H. Solvent recovery from air. *Journal of Membrane Science*, 1998, vol. 36, pp. 477–488. doi: 10.1016/0376-7388(88)80037-1.
21. Paul H., Philipsen C., Gerner F.J., Strathmann H. Removal of organic vapors from air by selective membrane permeation. *Journal of Membrane Science*, 1988, vol. 36, pp. 363–372. doi: 10.1016/0376-7388(88)80029-2.
22. Cha J.S., Malik V., Bhaumik D., Li R., Sirkar K.K. Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator. *Journal of Membrane Science*, 1997, vol. 128, pp. 195–211. doi: 10.1016/S0376-7388(96)00322-5.
23. Bhaumik D., Majumdar S., Sirkar K.K. Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 2000, vol. 167, pp. 107–122. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00279-3.
24. *GN 2.2.5.1313-03 Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) vrednykh veshchestv v vozduhe rapochei zony* [Hygienic standard 2.2.5.1313-03 the maximum permissible concentration (MPC) of harmful substances in the air of the work area]. Moscow, Russian Federation Ministry of Healthcare, 2003. 201 p. (in Russian).
25. "Ekan" company. List of compounds. Available at: [http://ekan.ru/perechen\\_veshestv](http://ekan.ru/perechen_veshestv) (accessed 25 December 2017).
26. "ARTGAS" company. Analyzing gases. Available at: <http://art-gas.ru/index.php?id=analiziruemye-gazy> (accessed 25 December 2017).